

стеклах. - Л., 1969, с. 6-10. 2. Порай-Кошиц Е.А., Аверин К.И. О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах. - Там же, с. 26. 3. Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. О природе ликвации в процессе ситаллизации титаноносодержащих стекол. - В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, с. 66-69. 4. Варшал Б.Г., Княжер Г.Б., Наумкин П.И. Ликвация и кристаллизация стекол в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2$ . - Неорганические материалы, 1974, X, № 7, с. 1329. 5. Малодугольное рассеяние нейтронов в четырехкомпонентных стеклах, содержащих титан / А.А. Лошманов, В.Н. Сигаев, Р.И. Ходаковская и др. - Физика и химия стекла, 1975, I, вып. 3, с. 193-197. 6. Варшал Б.Г. Структурная роль двуокиси титана в процессе ситаллообразования. - В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, с. 69-72. 7. Филипович А.И. Статистическая модель ликвации трехкомпонентных стекол. Там же, с. 60-62.

ДК 666.1

Е.Ф. Карпович

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ ПЕРИОДЕ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

В ряде работ показано [1-8], что температура в предкристаллизационном периоде оказывает существенное влияние как на структуру ситаллов, так и на их свойства. Она снижает температуру образования первичной кристаллической фазы, изменяет фазовый состав кристаллизации. Наибольшее влияние оказывает предкристаллизационная термообработка в области температуры начала размягчения.

Изучение роли температуры в предкристаллизационном периоде на свойства и структуру стекол системы проводилось нами рентгенофазовым методом, включающим рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы, электронную микроскопию и изучение свойств продуктов термообработки. Для исследования были выбраны оптимальные стекла 34/510, 37/510, которые подвергались одноступенчатой обработке в интервале температур 700-800°C, лежащим вблизи температуры размягчения стекол и максимумов эндоэффектов на кривых ДТА экспериментальных стекол. Время выдержки во всех случаях равнялось 4 ч.

Термообработка велась в шахтной электрической печи "СШЮЛ". Скорость подъема температуры, соответствующей степеням 250°/ч, охлаждение инерционное. После обработки одноступенчатым режимом измерялись микротвердость и плотность образцов.

Результаты представлены на рис. 1. С повышением температуры обработок увеличиваются микротвердость и плотность всех образцов. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к снижению характеристик свойств. Максимальными показателями свойств обладают стекла, обработанные при следующих температурах: стекло 34/510-790° и 37/510-750°. Эти температуры соответствуют эндотермическим эффектам кривых ДТА исследуемых стекол. Согласно Э.К.Келер и Е. Козловской [9], в этом интервале температур происходят значительные колебания частиц, что приводит к ослаблению и даже к разрыву наиболее слабых из них.

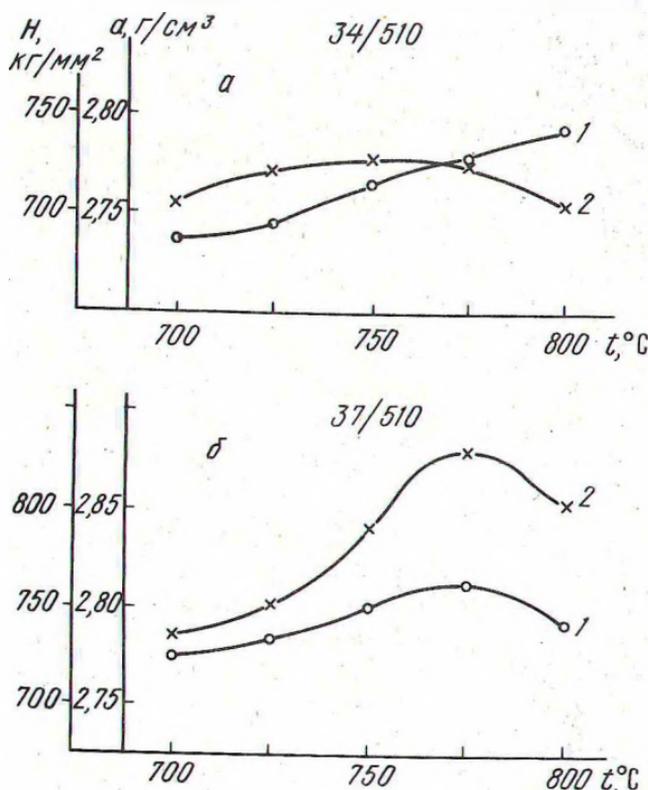


Рис. 1. Физические свойства стекол (а — 37/510, б — 34/510), обработанных при различных температурах предкристаллизационного периода:

1 — плотность; 2 — микротвердость.

На рентгенограммах стекол, обработанных по вышеуказан-  
 ным режимам, отсутствуют дифракционные максимумы, харак-  
 терные для кристаллических фаз. На рис. 2 представлены элек-  
 тронные снимки исходных стекол 34/510 и 37/510, обрабо-  
 танных в течение 4 ч при различных температурах предкри-  
 сталлизационного периода. Как следует из данных рисунков, все  
 исходные закаленные стекла содержат структурные микронеод-  
 родности. С повышением температуры термообработки до  
 $600^{\circ}$  (стекло 34/510),  $790^{\circ}$  (стекло 37/510) эти микроне-

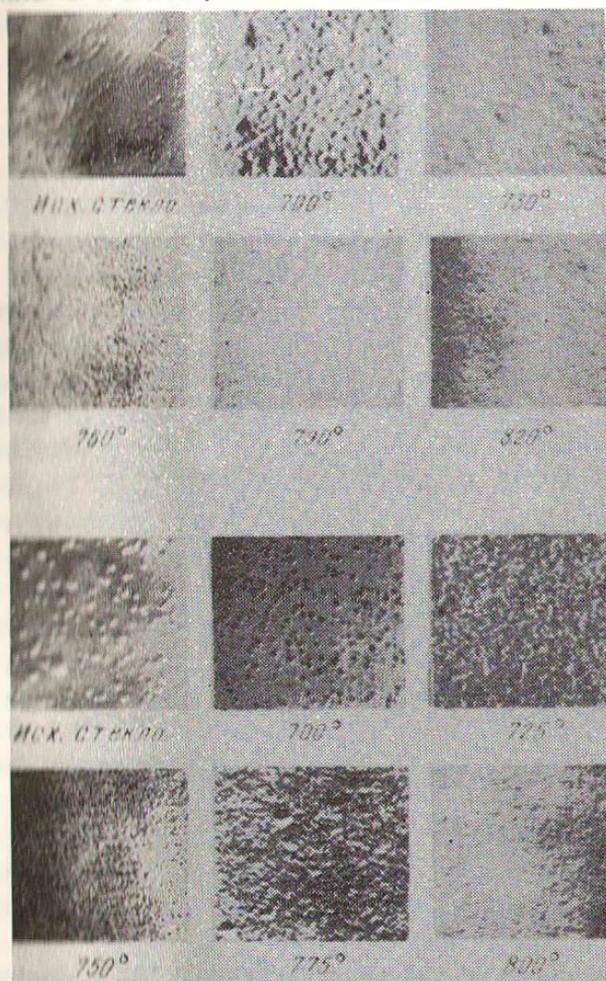


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол, закристаллизованных в течение 4 ч при различных температурах предкристаллизационного периода (а — для 34/510, б — 37/510).

однородности постепенно уменьшаются в размерах. Одновременно начинают появляться новые неоднородности, выделяющиеся из матрицы стекла.

Микронеоднородности исследуемых стекол, которые фиксирует электронный микроскоп, имеют, вероятно, стекловидную природу. Так как рентгенограммы этих стекол при соответствующих температурах обработки не имеют дифракционных максимумов, возникновение их можно объяснить результатом метастабильной ликвации. При температуре эндоэффекта размер микронеоднородностей настолько уменьшается, а количество их соответственно увеличивается, что они плотно прилегают друг другу и равномерно покрывают всю массу стекла.

Уменьшение микронеоднородностей с повышением температуры обработки в предкристаллизационном периоде при исследовании стекол разных систем наблюдали ряд авторов [7, 10, 11, 12]. Это явление они связывают с температурным состоянием ликвации. Вероятно, ликвация в данном случае имеет замкнутый купол [11]. При быстром охлаждении стекла из расплава в нем фиксируется структура, характерная для его высокотемпературного состояния. При дальнейших термообработках скорость развития метастабильной ликвации, характерной для ее высокотемпературного состояния, замедляется, а метастабильная низкотемпературная ликвация начинает развиваться. Температура, при которой происходит дегетерогенизация макроструктуры, является равновесной между высокотемпературной и вторичной низкотемпературной метастабильной ликвацией. При этой температуре стекло переходит границу нижней части ликвационного купола. Ряд исследователей наблюдали обратное явление: с повышением температуры и времени выдержки ликвационные микронеоднородности росли и сливались между собой [13-14].

Дальнейшее повышение температуры обработки стекол сопровождается образованием и ростом микронеоднородностей вторичной метастабильной ликвации [7]. Это приводит к развитию напряжений в стекле и, естественно, к снижению его физических свойств, что соответствует полученным экспериментальным данным (см. рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования влияния температуры предкристаллизационного периода на свойства и структуру стекол 34/510, 37/510 показали, что оптимальные физические свойства и дегетерогенная макроструктура получены при температуре обработки, находящейся в области максимума эндотермического эффекта исследуемых стекол. Вероятно, эта

температурная область создает благоприятные условия, необходимые для возникновения в стекле многочисленных поверхностной раздела фаз и зарождения центров кристаллизации. Поэтому при разработке режима ситаллизации стекол системы  $ZnO - MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  данную температуру следует выбрать для первой ступени термообработки.

### Л и т е р а т у р а

1. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. Предкристаллизационный период в стекле и его значения. - В сб.: Стеклообразное состояние. Минск, 1963, с. 31-38.
2. Бужинский И.М., Сабаева Е.И., Хомяков А.Н. Изменение физических свойств стекол системы  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , минерализованных двуокисью титана в процессе термообработки. - В сб.: Стеклообразное состояние, катализируемая кристаллизация стекла. М.,-Л., 1963, вып. 1, с. 127-137.
3. Филипович В.Н., Калинина Л.М. О связи температуры максимума скорости зарождения кристаллов с температурой стеклования. - Неорганические материалы. М., 1971, VII, с. 10.
4. Калинин М.Н., Подушко Е.В. Закристаллизованные стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1963, вып. 1, с. 164-167.
5. Изменение свойств и структуры стекла системы  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$  при термической обработке в широком интервале температур / А.Г.Алексеев, В.А.Верцнер, О.В. Жуковская и др. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1965, с. 351-355.
6. Ермоленко Н.Н. Физико-химические закономерности синтеза высокоглиноземистых силикатных стекол и ситаллов с повышенной химической устойчивостью, термическими и прочностными характеристиками. Автореф. докт. дис. - Минск, 1971.
7. Дятлова Е.М. Синтез и исследование бесщелочных и малощелочных стекол и ситаллов на основе системы  $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ : Автореф. канд. дис. - Минск, 1969.
8. Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. Ситаллы - новые поликристаллические материалы на основе стекла. - ЖВХО им. Менделеева, № 2, 13, 1968, с. 142-151.
9. Келер Э.К., Козловская Е.И. Термопрочность материала и конструктивных элементов. - Киев, 1967, вып. 4, с. 173-186.
10. Раков И.Л. Исследование различных добавок и термообработки на свойства и структуру малощелочных алюмокальциевых силикатных стекол и ситаллов. Автореф.канд.дис. - Минск, 1967.
11. Ступенева В.М. Синтез и исследование бесщелочных стекол и ситаллов в системе  $SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO$ :

Автореф. канд.дис. - Минск, 1969. 12. Манченко З.Ф. Синтез и исследование свойств стекол и ситаллов в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ . Автореф. канд.дис. - Минск, 1969. 13. Андреев Н.С., Аверьянов В.И. Структурные исследования натриевосиликатных стекол в области метастабильной ликвации. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 94-97. 14. Аверьянов В.И., Порай-Кошиц Е.А. Электронно-микроскопическое исследование расслаивания стекол литиевосиликатной системы. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 76-100.

УДК 666.01

Л.Н.Мартынова, Е.М.Дятлова

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВАРКИ НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{R}_2\text{O}$

Тепловое "прошлое" стекла оказывает большое влияние на его структуру и физико-химические свойства [1-6]. Особое значение этот фактор имеет для легкоплавких стекол, обладающих низкой вязкостью и повышенной агрессивностью к огнеупору. Даже небольшое изменение температуры варки таких стекол способно вызвать значительные изменения их свойств. В литературе имеется чрезвычайно мало сведений о влиянии "теплого прошлого" на свойства бессиликатных и малосиликатных легкоплавких стекол. Поэтому этот вопрос является весьма актуальным.

Изучение влияния температуры варки на свойства легкоплавких стекол было проведено на оптимальных составах 14/7 с и 19/7 с, синтезированных в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{R}_2\text{O}$ .

Стекла были сварены в фарфоровых тиглях по трем режимам: 1 -  $1200^\circ\text{C}$ , 2 -  $1300$  и 3 -  $1400^\circ\text{C}$ . Выдержка в каждом случае составляла 0,5 ч.

Синтезированные стекла отливались в форму и отжигались в муфельной печи. На изготовленных образцах были изучены следующие свойства, которые наиболее важны для гидроизоляционных термостойких легкоплавких стекол: кристаллизационная способность, температура начала размягчения, коэффициент термического расширения, микротвердость, химическая устойчивость к воде, плотность.